Ueber Darstellung von Kohlenwasserstoffgas, Schwefelweinsäure, Blausäure und Aether;

vom

Professor van Mons in Löwen.

Bei einer Darstellung von ölbildendem Gas, Behufs meiner Vorlesungen, wurde die Entwickelung des Gases durch Entfernung der Retorte vom Feuer unterbrochen, ehe sich Offa nigra gebildet und die geringste Gasblase von schwefelichter Säure sich entwickelt hatte. Auf 4 Th. Säure war 1 Th. Alkohol von 38° B. genommen worden. Am folgenden Tage ließ ich noch ½ Th. Alkohol von derselben Stärke hinzusetzen und aufs Neue destilliren; es entstand noch eine reichliche Menge ölbildendes Gas. Nach einiger Zeit wurde die Destillation wiederum unterbrochen, und aufs Neue Alkohol hinzugesetzt, aber nur ⅓. Es bildete sich noch aufs Neue Gas, welches auch noch bei zwei neuen Zusätzen von Alkohol der Fall war, aber in abnehmendem Verhältniß. Die Flüssigkeit war nur wenig schwärzlich; sie wurde mit 2 Th. Alkohol vermischt und destillirt, bei einer Temp., bei welcher die Flüssigkeit siedete, um Aether zu erhalten, es ging aber nur Hoffmannscher Liquor über. Die Destillation wurde bis zur Erscheinung von süßem Weinöl fortgesetzt, welches man sammelte und endlich bis zur Bildung von Offa nigra und schwefligter Säure, man erhielt aber kein Kohlenwasserstoffgas mehr.

Herr Hensmans machte auf meinem Wunsch eine zweite Mischung und destillirte dieselbe bei dem möglichst geringsten Feuer, bei dem etwas übergehen konnte; es ging ein wenig Aether über, dann blieb die Operation stehen und es ging nichts mehr über. Das Feuer wurde nun verstärkt, und es ging alsbald ölbildendes Gas über. Als er bemerkte, daß die Entwickelung nachlasse, nahm er die

retorte aus dem Sandbade und fand, daß die rückständige Flüssigkeit nur wenig bräunlich gefärbt war und ihre Durchscheinheit nicht verändert hatte. Vor dem Erkalten wurden wieder 3 Alkohol und 4 Schwefelsäure hinzugesetzt, destillirt und die Produkte wurden gesammelt. Eine ziemliche Zeit lang ging fast reiner Alkohol über, darauf Liquor anodinus, darauf noch Alkohol, endlich süßes Weinöl. Die Destillation wurde nicht weiter getrieben.

Aus dem Vorstehenden ergiebt sich, daß die Säure, welche man zur Darstellung von ölbildendem Gase benutzt hat, nicht mehr gebraucht werden kann, um Aether damit zu erhalten. Wenn man nur die Hälfte des zuerst hinzugesetzten Alkohols wieder an Alkohol hinzufügt, so erhält man statt Aethers, ölbildendes Gas; wenn man mehr hinzusetzt, so entsteht ein unvollkommner Aether oder Liquor anodinus, welcher bei der Destillation übergeht. Vergrößert man die Menge des Alkohols noch mehr, so geht dieser über, ohne zersetzt zu werden.

Es ist augenscheinlich, daß das Gemenge für das ölbildende Gas ein Trisürsulfat von Aether bildete. Das Gemenge für Aether ist ein einfaches Trisürsulfat. Man kann auch annehmen, daß es ein Quadrisürsulfat ist, gemischt mit einem Bisürsulfat und daß das erste allein zersetzt wird bis zum Zustande des ölbildenden Gases; das eine wie das andere, oder das Ganze, besteht ohne Zweifel im wasserleerem Zustande, und bildet eine Verbindung, in welcher, wie in der rauchenden Schwefelsäure, die wasserleere Säure das Wasser eines andern Theils Säure nicht aufnehmen kann, sondern es aus dem Aether aufnehmen muß, mit welchem dasselbe verbunden ist; dieser Aether wird dadurch zu ölbildendem Gas. Die ganze Menge des Aethers erleidet nicht diese Zersetzung, und ich glaube nicht, daß sie über die Hälfte beträgt; dieses würde im Verhältniß stehen

mit der Zersetzung des Alkohols, wenn er sich in Aether umbildet.

Wenn man nur 3 Säure auf 1 Alkohol anwendet, so wird die Entwicklung des ölbildenden Gases von Aetherdunst begleitet, und man erhält weniger Gas, bevor die Offa sich bildet, oder der Rückstand sich färbt und sich verdickt.

Ich habe angegeben, seit dem Erscheinen der Theorie von Fourcroy, daß der Rückstand der Aether-Destillation beweise, daß die Schwefelsäure mehr bewirke, als nur Entziehen von Wasser; nach einer solchen Hypothese müßte in der That der Rückstand aus einer schwachen Säure bestehen. Ich werde eine neue Reihe von Versuchen anstellen, in welchen ich die Menge des nach und nach zuzusetzenden Alkohols, statt sie jedesmal zu vermindern, wie oben, vermehren werde um die Hälfte, bis das Verhältniß von 2 Säure auf ein Alkohol eintreten wird; ich werde das Volumen des gesammelten Gases messen. Es dürfte wahrscheinlich seyn, daß wenn für diesen Fall die Steuer auf den Kornbranntwein aufgehoben würde, bei der Oekonomie und Reichlichkeit des Produktes, unserer Kornbranntweinbrennereien und der Wohlfeilheit der Schwefelsäure, das gewöhnliche Verfahren nur wenig zu verändern wäre, um das ölbildende Gas, auf diese Weise dargestellt, zu Gasbeleuchtung in Anwendung zu setzen.

Zum Beweise, daß die Schwefelsäure nicht völlig mit Alkohol sich sättigt, welches auch das Verhältniß des letztern sey, mit welchem man dieselbe behandelt, bemerke ich, daß ich einen Theil dieser Säure mit 12 Theilen Alkohol vermischte, welche Mischung zur Darstellung von flüssiger Blausäure, ohne Destillation gebraucht werden sollte. Diese Mischung wurde anfangs kalt und nachher in sehr mäßiger Wärme und in einem verschlossenen Gefäße mit $1\frac{1}{3}$ Atom von blausaurem Eisenkali behandelt. Die Flüssigkeit wurde darauf von

dem entstandenen schwefelsauren Kali und dem regenerirten Berlinerblau abgegossen, und in eine nachher sogfältig verschlossenen Flasche gegeben. Nach kurzer Zeit setzte sich ein weißes, seidenartig, glänzendes Salz ab, welches wir für ein Sulfat von Kali und Aether, für Sulfovinate de Potasse, erkannten. Als sich kein Salz mehr ausschied, wurde die Flüssigkeit einer Destillation unterworfen, um den Alkohol und die Blausäure abzuziehen. Es wurde jedesmal eine halbe Stunde destillirt, dann die Retorte dem Erkalten und einer vier und zwanzigstündigen Ruhe überlassen. Nach der zweiten Operation schied sich ein Salz, in blaßgelben, unregelmäßigen Würfeln aus, welches aus dem blausauren Tripelsalze bestand. Nach der dritten Destillation wurde ein sehr verworren krystallisirtes, gelblichweißes Salz erhalten, das aus einem Gemisch der beiden vorigen bestand. Es gab durch Zusatz von Schwefelsäure etwas Berlinerblau; durch Zersetzung in schwacher Hitze und bei Zutritt der Luft, entstanden daraus schwefelsaures und basisch kohlensaures Kali und Eisenoxyduloxyd. Dieses Resultat beweist: 1) daß, ohnerachtet des großen Ueberschusses von Alkohol, die Sättigung der Säure nur bis zum Verhältniß des Aethersürsulfates der Schwefelweinsäure ging. 2) Daß nur die Hälfte der angewendeten Schwefelsäure zerstörend auf das blausaure Tripelsalz wirkte und die andere Hälfte mit dem Aether verbunden blieb. 3) Daß folglich die Hälfte des Tripelsalzes der Zersetzung entging und daß das durch diese Zersetzung entstehende schwefelsaure Kali sich mit dem Aethersulfate verband und das Doppelsalz bildete, welches Sulfovinat genannt wird. 4) Daß diese beiden Salze sich zu einem in Alkohol auflöslichem Doppelsalze verbanden, daß aber ihre verschiedene Auflöslichkeit beim Abdestilliren des Alkohols eine theilweise Zersetzung dieses Doppelsalzes bewirkte. 5) Nach dieser Abscheidung mußte ein Salz zurückbleiben, welches

aus 2 Atomen des blausauren Tripelsalzes und 1 Atom Sulfovinat bestand, weil das Tripelsalz für sich in Alkohol nicht auflöslich ist. 6) Daß darnach sich noch ein Salz bildet, welches aus gleichen Atomen besteht und ebenfalls in Alkohol auflöslich ist. 7) Daß später dieses Salz sich wieder zu theilen scheint in Tripelsalz, welches niederfällt und in ein Salz aus 2 Atomen Sulfovinat und 1 Atom Tripelsalz, welches gleichfalls in Alkohol auflöslich ist. Welches dieser beiden Salze übernimmt in dieser Verbindung die Rolle einer Säure und welches die einer Base?

Die obigen Versuche zeigen, daß man doppelte Atome Säure zur Zersetzung des Tripelsalzes nehmen und daß man destilliren muß. Die Zersetzung des Tripelsalzes erfolgt nicht gänzlich, weil die Blausäure keine Anziehung gegen den Aether ausübt und folglich die Doppelaffinität mangelt, um die Zersetzung zu veranlassen. Wendet man aber ein Salz an, dessen Säure sich leicht mit dem Aether verbindet, ein Nitrat, ein Muriat oder ein Acetat, alsdann findet ein Austausch der Bestandtheile statt. Es entsteht schwefelsaures Alkali und der Aether verbindet sich mit der Säure des angewendeten Salzes. Ich wandte hiernach meine Rückstände von Aether und Liquor anodinus zur Darstellung von versüßtem Salpetergeist, Essiggeist und Salzgeist an. Dem Rückstande fügte ich vor dem Zumischen des zu zersetzenden Salzes, Alkohol hinzu. Wird das Salz in der Menge zugesetzt, um die sämmtliche Menge Schwefelsäure in Sulfat umzubilden, und kein Alkohol zugesetzt, so entsteht Aether mit Säure vermischt, welche Säure mit einer bedeutenden Flüchtigkeit übergeht, als wenn sie mit dem Aether zu einem sauren Salze verbunden, oder Aether mit einem Ueberschuß an Säure. Wenn man das Produkt der Destillation mit Natron haltigem Wasser behandelt, so erhält man oft sehr reinen Aether, wie man

ihn durch directe Vermischung von Säure und Alkohol nicht erhalten würde. Mit dem Nitrate ist man derselben Explosion ausgesetzt, als wenn der Rückstand von Aether oder Liquor anodinus mit Salpetersäure behandelt wird. Wenn dieselben Rückstände mit Kaliarseniat oder Kaliphosphat behandelt werden, so wird das Alkali dieser Salze zu Sulfat und der Aether bildet mit den respectiven Säuren dieser Salze saure Aether dieser Säuren, die sehr wohl dazu dienen können, mit Alkohol Aether zu bilden, entweder phosphorsauren oder arsenikſauren. Es läßt sich erwarten, daß ein gleicher Austausch mit Aether und Alkali bei Behandlung der Rückstände mit dem Tartrate, Oxalate und Citrate von Kali statt findet. Die Verbindung der Säure mit dem Aether wird durch ihren Entstehungsact begünstigt.

Ich bemerke noch, daß wie man auch beim Zusatz des Alkohols zu dem Rückstande von Aether oder Liquor anodinus verfahre, man nicht mehr wahren Salzäther erhält, als wenn man die Mischung von Alkohol mit der Säure direct gemacht hatte, welche den Aether bilden soll. Man erhält immer versüßte Geister und diese sind zu betrachten als Halbäther, welche eine flüchtige Säure sättigen. Unter Halbäther begreife ich einen Alkohol, dem nur ein Viertel, statt der Hälfte, seines Zusammensetzungswassers entzogen worden ist, entsprechend einer Verbindung von absolutem Alkohol und Aether von jedem ein Atom. Der Liquor anodinus mineralis stellt eine solche Verbindung mit freiem Alkohol gemischt dar; man erhält sie aber fast rein, wenn man statt 3 = 4 Th. Alkohol auf 1 Th. Säure nur 2 Th. Alkohol nimmt, oder noch besser nur $1\frac{1}{2}$. Der über die gleichen Theile hinausgehende Alkohol verbindet sich in den oben bemerkten Verhältnissen, zu gleichen Atomen, mit dem Aether. Wenn man aber 1 Säure mit 10 — 12 Alkohol mischt, und destillirt, so wird stets ein

Geruch nach Aether sich zeigen. Es entsteht immer Schwefelsulfat des Aethers und dieses wird durch den Alkohol und unter Mitwirkung der Wärme zersetzt in sich verflüchtigenden Aether und sich wiedererzeugendes Schwefelsulfat. Diese Zersetzung kann sich vielfach wiederholen, wenn man den Alkohol, welcher das Schwefelsulfat wieder erzeugte, ersetzt. Das Schwefelsulfat des Aethers, wenn es ganz isolirt werden könnte, würde sich als absolute Schwefelsäure ergeben, die neutrales Aethersulfat übersättigte, oder als Bihydrat derselben Säure, die ein Sulfat von Kohlenwasserstoff, um dieses in Verbindung zu erhalten, übersättigt.

Dammara-Fackeln.

Der als Botaniker berühmte La Billardiere giebt in der Beschreibung seiner Reise nach der Südsee (Band I. p. 286 der deutschen Uebersetzung) über das Dammar-Harz folgende Nachrichten:

Der Marktplatz in Amboina, worauf man verschiedene Früchte des Landes und andre Lebensmittel verkauft, befindet sich in dem Quartiere der Chinesen. Die Verkäufer kommen gegen Ende des Tages dahin und bleiben daselbst bis um neun Uhr. Ein jeder derselben hat zu seiner Erleuchtung eine und öfters zwei Fackeln aus einem Harze, welches man Dammar nennt, und von einer Cycas-Art (?) gleiches Namens, der Dammara alba zieht; das Harz wird in Sago-Blätter gewickelt, ohne einen Docht beizufügen. Die Fackel brennt ohne viel zu rauchen, wenn man nur besorgt ist, das verkohlte Sagoblatt nach und nach abzustreifen, damit es mit dem Harze, so wie sich dieses verzehrt, in gleicher Höhe bleibe. Diese Erleuchtung ist sehr wohlfeil; eine zwei Decimeter lange und 6 — 7 Centimeter dicke Dammarfackel, die über 3 Stunden lang ein ziemlich lebhaftes Licht giebt, kostet etwa eine Centime unserer Münze. Die Eingebornen von Amboina bedienen sich auch dieser Harzfackeln in ihren Wohnungen.